

1/7/1

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009437955

WPI Acc No: 1993-131474/199316

Control of hydrolysis of N-acyl aspartic acid triethanolamine giving stable aq. soln. - by keeping pH of aq. soln. contg. the cpd. at 5.3 to 6.5

Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 5070794	A	19930323	JP 9188595	A	19910419	199316 B
------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9188595 A 19910419

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 5070794	A	7	C11D-001/46		
------------	---	---	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP 5070794 A

In a new control of the hydrolysis of N-acyl aspartic acid triethanolamine salts, the pH of an aq. soln. contg. 0.1-50 wt.% of an N-acyl aspartic acid triethanolamine salt having a 10-16C acyl gp. is kept at 5.3-6.5.

The aq. soln. of the salt is usually prepd. by reacting an N-acyl aspartic acid with triethanolamine in an aq. solvent. Available acyl gps. for the N-acyl gp. include lauroyl, myristoyl, palmitoyl, stearoyl or oleoyl, or from coco or tall oil. The acid may be D-, L- and D,L-aspartic acid. The concn. of the salts is pref. 10-40 wt.%. The pH of the aq. soln. is pref. 5.5-5.8 to secure sufficient resistance to hydrolysis at relatively high temps., foaming power and surface active performance and high resistance to hard water.

USE/ADVANTAGE - The method offers a stable aq. soln. of the salts which undergoes no deterioration of the surface active performance over a period of e.g. 6 months or longer.

Dwg.0/0

Derwent Class: D25; E16

International Patent Class (Main): C11D-001/46

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-70794

(43) 公開日 平成5年(1993)3月23日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

C11D 1/46

8827-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

(21) 出願番号 特願平3-88595

(22) 出願日 平成3年(1991)4月19日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 金清 隆純

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 倉地 美保

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 加藤 としえ

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩の加水分解抑制方法

(57) 【要約】

【目的】 N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩水溶液を長期間保存しても、その界面活性能を低下させることのない、安定な水溶液を提供する。

【構成】 N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩水溶液のpHを5.3~6.5の範囲に維持して、該アミン塩の加水分解を抑制する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アシル基の炭素数が 10～16 の N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩を 0.1～50 重量%含有する水溶液に於いて、水溶液の pH を 5.3～6.5 の範囲に維持することを特徴とする N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩の加水分解抑制方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、台所食器用洗剤、シャンプー、ボディーシャンプー等の液体洗浄剤の原料として好適な N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩の加水分解抑制方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、台所食器用洗剤、シャンプー、ボディーシャンプーには、アルキル硫酸塩、およびアルキルエーテル硫酸塩が使用されてきた。しかし、手肌に対する刺激性に問題があり、よりマイルドな原料が望まれている。近年、手肌にマイルドで安全性が高く、生分解性も良い洗剤として、N-アシルグルタミン酸塩等のアミノ酸系界面活性剤が注目されている。アミノ酸系界面活性剤のなかでも、N-アシルアスパラギン酸塩を基剤とする洗浄剤は、N-アシルグルタミン酸塩を用いたものに比べて、起泡力、洗浄力が良好で、かつ皮膚に残る傾向、いわゆる“ぬめり感”が無く、すすぎ性が良いという性能上の利点を有する事が報告されている（特開平 2-268113 号公報）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】台所食器用洗剤、シャンプー、ボディーシャンプー等の液体洗浄剤の原料としては界面活性剤の溶解性を上げる目的から、アニオン活性剤の場合はトリエタノールアミンとの塩が使用されるのが通例である。ところが本発明者らの研究によると、N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン水溶液は、40℃以上の比較的高温下において長期間保存された場合、一部加水分解することによって起泡力等の性能が低下するという問題が発生することがわかった。

【0004】そこで、本発明者らは N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩の加水分解を抑制する方法を鋭意検討した結果、その水溶液の pH をある範囲に維持することにより本発明の課題が解決され、長期間の保存に於いても界面活性能を低下させることのない N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩が提供しうることを見いだした。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、アシル基の炭素数が 10～16 の N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩を 0.1～50 重量%含有する水溶液に於いて、水溶液の pH を 5.3～6.5 の範囲に維持することを特徴とする N-アシルアスパラギン酸トリエタノ

ールアミン塩の加水分解抑制方法である。

【0006】本発明で用いられる N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩水溶液は、水性溶媒中で N-アシルアスパラギン酸とトリエタノールアミンとを反応させることにより得られるものである。原料である N-アシルアスパラギン酸におけるアシル基としては、炭素数が 10～16 のものが用いられる。炭素数が 10 未満では洗剤としての界面活性能が著しく低下し、また炭素数が 16 を越えると水に難溶となる。具体的には、ラウロイル基、ミリスチル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オレオイル基等の単一組成アシル基、ココイル基、タロイル基等の混合アシル基が挙げられる。また、アスパラギン酸としては、D-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸、D, L-アスパラギン酸のいずれでもよいが、L-アスパラギン酸が入手し易く安価であり好ましい。

【0007】本発明の方法において、N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン水溶液の濃度は、0.1～50 重量%の範囲であるが、10～40 重量%の範囲において特に効果が顕著である。

【0008】N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩の加水分解を抑制するためには、その水溶液の pH の調整が極めて重要である。水溶液の pH は 5.3～6.5 の範囲に維持されなければならない。より好ましい範囲は 5.5～5.8 である。水溶液の pH が 5.3 未満であると、45℃の様な比較的高温下に長期間保存するとアシルアミド基の加水分解が顕著となり性能低下、とりわけ起泡力の低下が著しい。また、pH が 6.5 を越えると洗剤としての界面活性能が低下し、起泡力や耐硬水性が著しく損なわれる。

【0009】本発明の方法において、N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩水溶液の pH 調整は、具体的には該水溶液中の N-アシルアスパラギン酸とトリエタノールアミンのモル比を 1:1.2～1:1.6 に維持するか、又は該水溶液にアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属の水酸化物、あるいはトリエタノールアミン等の塩基または、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸、酢酸、乳酸等の有機酸などの酸を添加することにより行うことができる。酸または塩基を添加する際には、それらを 20 重量%以下の水溶液として添加することが好ましい。また、添加する酸または塩基の量は、通常 N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩に対して 10 重量%以下である。

## 【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【実施例 1～9、比較例 1～6】炭素数 12（実施例 1～3）、14（実施例 4～6）、16（実施例 7～9）の N-アシル-L-アスパラギン酸トリエタノールアミン塩（直鎖率 100%）の 30%水溶液において、N-

アシル-L-アスパラギン酸 (AAS) とトリエタノールアミン (TEA) との比を変えることにより pH を調整して、下記の方法により 45℃ での遊離アミノ酸量、加水分解率及び起泡力の経日変化を評価した。その結果を第1表～第3表に示した。

【0011】① 遊離アミノ酸量の測定

測定は高速液体クロマトグラフィーによって行った。

【条件】

カラム：シンパック ISC-07/S1504

4φ×150mm

溶離液：0.2Mりん酸2水素ナトリウム

0.25%りん酸

流速：1ml/分

検出機：紫外検出器210nm

【0012】② 加水分解率

加水分解率 R は以下の式により算出した。

$$R' = [(Ax - Ao) \times MW] \div 133$$

$$R = [R' \div 30] \times 100$$

Ao：N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン水溶液調整直後の遊離アスパラギン酸量 (重量%)

Ax：x 日後の N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン水溶液中の遊離アスパラギン酸量 (重量%)

MW：N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミンの分子量

R'：x 日経過により加水分解した N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩量 (重量%)

10 【0013】③ 起泡力

N-アシルアスパラギン酸トリエタノールアミン塩水溶液 (調整直後の濃度=30重量%) を 3DH の水道水を以て 30 倍に希釈し、この希釈後の水溶液の 40℃ に於ける起泡力をロス・マイルス法によって測定した。起泡力値は 5 分後の泡高さを mm 単位で表す。

【0014】

【表1】

第1表 N-ラウロイル-L-アスパラギン酸トリエタノールアミン塩

				経 日 変 化			
		モル比 AAS/TEA	pH	調整直後	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
遊 離 ア ミ ノ 酸 量	実施例1	1.3	5.5	0.1%	0.5%	1.0%	2.2%
	実施例2	1.4	5.7	0.1〃	0.3〃	0.9〃	1.8〃
	実施例3	1.6	5.9	0.1〃	0.2〃	0.7〃	1.5〃
	比較例1	1.0	4.9	0.1〃	0.7〃	2.5〃	6.0〃
	比較例2	2.0	6.8	0.1〃	0.1〃	0.2〃	0.3〃
加 水 分 解 率	実施例1	1.3	5.5	0 %	5.1%	11.5〃	26.8%
	実施例2	1.4	5.7	0 〃	2.6〃	10.5〃	22.3〃
	実施例3	1.6	5.9	0 〃	1.3〃	8.1〃	18.9〃
	比較例1	1.0	4.9	0 〃	7.0〃	28.0〃	68.6〃
	比較例2	2.0	6.8	0 〃	0 〃	1.5〃	3.1〃
起 泡 力	実施例1	1.3	5.5	240mm	240mm	240mm	240mm
	実施例2	1.4	5.7	240〃	240〃	240〃	240〃
	実施例3	1.6	5.9	240〃	240〃	240〃	240〃
	比較例1	1.0	4.9	250〃	250〃	150〃	100〃
	比較例2	2.0	6.8	90〃	90〃	90〃	90〃

第2表 N-ミリストイル-L-アスパラギン酸トリエタノールアミン塩

				経 日 変 化			
		モル比 AAS/TEA	p H	調整直後	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
遊 離 ア ミ ノ 酸 量	実施例4	1.5	5.7	0.1%	0.4%	0.9%	2.0%
	実施例5	1.6	5.9	0.1〃	0.3〃	0.7〃	1.6〃
	実施例6	1.8	6.1	0.1〃	0.2〃	0.6〃	1.4〃
	比較例3	1.2	5.1	0.1〃	0.5〃	2.1〃	5.0〃
	比較例4	2.2	7.0	0.1〃	0.1〃	0.2〃	0.3〃
加 水 分 解 率	実施例4	1.5	5.7	0 %	4.0%	10.8〃	25.6%
	実施例5	1.6	5.9	0 〃	2.8〃	8.3〃	20.7〃
	実施例6	1.8	6.1	0 〃	1.4〃	7.1〃	18.5〃
	比較例3	1.2	5.1	0 〃	4.9〃	24.7〃	60.4〃
	比較例4	2.2	7.0	0 〃	0 〃	1.6〃	3.2〃
起 泡 力	実施例4	1.5	5.7	250mm	250mm	250mm	250mm
	実施例5	1.6	5.9	250〃	250〃	250〃	250〃
	実施例6	1.8	6.1	250〃	250〃	250〃	250〃
	比較例3	1.2	5.1	250〃	250〃	120〃	90〃
	比較例4	2.2	7.0	250〃	20〃	20〃	20〃

【0016】

【表3】



第3表 N-パルミトイル-L-アスパラギン酸トリエタノールアミン塩

				経 日 変 化			
		モル比 AAS/TEA	p H	調整直後	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
遊 離 ア ミ ノ 酸 量	実施例7	1.7	5.8	0.1%	0.3%	0.7%	1.7%
	実施例8	1.8	6.0	0.1〃	0.3〃	0.6〃	1.4〃
	実施例9	2.0	6.2	0.1〃	0.2〃	0.5〃	1.2〃
	比較例5	1.4	5.2	0.1〃	0.5〃	2.0〃	4.0〃
	比較例6	2.4	7.1	0.1〃	0.1〃	0.1〃	0.2〃
加 水 分 解 率	実施例7	1.7	5.8	0 %	2.8%	8.5〃	22.6%
	実施例8	1.8	6.0	0 〃	2.9〃	7.3〃	18.9〃
	実施例9	2.0	6.2	0 〃	1.5〃	6.0〃	16.4〃
	比較例5	1.4	5.2	0 〃	5.2〃	24.8〃	50.8〃
	比較例6	2.4	7.1	0 〃	0 〃	0 〃	1.6〃
起 泡 力	実施例7	1.7	5.8	240mm	240mm	240mm	240mm
	実施例8	1.8	6.0	240〃	240〃	240〃	240〃
	実施例9	2.0	6.2	240〃	240〃	240〃	240〃
	比較例5	1.4	5.2	245〃	245〃	130〃	90〃
	比較例6	2.4	7.1	220〃	220〃	220〃	220〃

【0017】 [実施例10～12、比較例7～8] 炭素数12のN-ラウロイル-L-アスパラギン酸70重量%と炭素数14のN-ミリストイル-L-アスパラギン酸30重量%との混合物のトリエタノールアミン塩の30重量%水溶液において、N-アシル-L-アスパラギ

ン酸とトリエタノールアミンとのモル比を変えて、45℃での遊離アミノ酸量、加水分解率及び起泡力の経日変化を評価した。その結果を第4表に示した。

【0018】

【表4】

第4表 N-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>アミルーL-アスパラギン酸トリエタノールアミン塩

				経 日 変 化			
		モル比 AAS/TEA	p H	調整直後	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
遊 離 ア ミ ノ 酸 量	実施例10	1.4	5.6	0.1%	0.3%	0.6%	1.5%
	実施例11	1.5	5.8	0.1〃	0.2〃	0.5〃	1.3〃
	実施例12	1.7	6.0	0.1〃	0.1〃	0.5〃	1.1〃
	比較例7	1.1	5.0	0.1〃	0.1〃	1.9〃	3.9〃
	比較例8	2.1	6.9	0.1〃	0.1〃	0.1〃	0.2〃
加 水 分 解 率	実施例10	1.4	5.6	0 %	2.6%	6.5〃	18.1%
	実施例11	1.5	5.8	0 〃	1.3〃	5.3〃	16.0〃
	実施例12	1.7	6.0	0 〃	0 〃	5.5〃	13.7〃
	比較例7	1.1	5.0	0 〃	0 〃	21.3〃	45.0〃
	比較例8	2.1	6.9	0 〃	0 〃	0 〃	1.6〃
起 泡 力	実施例10	1.4	5.6	240mm	240mm	240mm	240mm
	実施例11	1.5	5.8	240〃	240〃	240〃	240〃
	実施例12	1.7	6.0	240〃	240〃	240〃	240〃
	比較例7	1.1	5.0	247〃	245〃	130〃	110〃
	比較例8	2.1	6.9	20〃	20〃	20〃	20〃

【0019】 [実施例13～15、比較例9～10] 炭素数12のN-ラウロイル-L-アスパラギン酸70重量%と炭素数14のN-ミリストイル-L-アスパラギン酸30重量%との混合物のトリエタノールアミン塩の30重量%水溶液において、N-アシル-L-アスパラギン酸トリエタノールアミンとのモル比を1:1とし、更にこれに水酸化ナトリウムの水溶液を加えて、水溶液

のpH5.6, 5.7, 5.8とした時、45℃での遊離アミノ酸量とこれより算出される加水分解率及びその時点での起泡力の経日変化を評価した。その結果を第5表に示した。

【0020】

【表5】

第5表 N-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>アミルーL-アスパラギン酸トリエタノールアミン塩

			経 日 変 化			
		p H	調整直後	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
遊離アミノ酸量	実施例13	5.6	0.1%	0.5%	1.0%	2.3%
	実施例14	5.7	0.1〃	0.3〃	0.9〃	1.8〃
	実施例15	5.8	0.1〃	0.2〃	0.7〃	1.4〃
	比較例9	5.0	0.1〃	0.7〃	2.6〃	6.1〃
	比較例10	7.0	0.1〃	0.1〃	0.2〃	0.3〃
加水分解率	実施例13	5.6	0 %	5.1%	11.5〃	27.0%
	実施例14	5.7	0 〃	2.6〃	10.5〃	22.3〃
	実施例15	5.8	0 〃	1.3〃	8.2〃	18.7〃
	比較例9	5.0	0 〃	7.0〃	28.3〃	69.0〃
	比較例10	7.0	0 〃	0 〃	1.5〃	3.1〃
起泡力	実施例13	5.6	245mm	245mm	245mm	245mm
	実施例14	5.7	245〃	245〃	245〃	245〃
	実施例15	5.8	245〃	245〃	245〃	245〃
	比較例9	5.0	250〃	250〃	140〃	90〃
	比較例10	7.0	85〃	80〃	80〃	80〃